



光電子制御プラズマCVDプロセスによるLSI配線用ナノグラファイトの研究

著者	尾白 佳大
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第16958号
URL	http://hdl.handle.net/10097/64385

氏 名	お じ ろ よ し ひ ろ 尾 白 佳 大
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) ナノメカニクス専攻
学 位 論 文 題 目	光電子制御プラズマ CVD プロセスによる LSI 配線用ナノグラフィットの研究
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 高桑 雄二 東北大学教授 足立 幸志 東北大学教授 高木 敏行 准教授 虻川 匡司

要約

背景

大規模集積回路 (Large Scale Integration: LSI) を用いた半導体デバイスには, 図 1 に示す via/水平配線を組み合わせた多層配線構造が用いられている. 更なる高度情報化社会に対応するには LSI デバイスの更なる微細化によって, 次世代の 10 nm 技術ノードを確立することが重要である. 金属-酸化物-半導体電界効果型トランジスタ (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor: MOSFET) は LSI デバイスの中心的な機能を担い, 微細加工技術の進展に伴って 10^9 cm^{-2} の集積密度を達成した. MOSFET の高集積化に対応して多層配線は飛躍的に微細化を遂げ, 配線層数は増加した. しかしながら, 排熱処理とエレクトロマイグレーションによるローカル配線の信頼性低下を解決することが急務となっている. そこで, 高い耐電流密度 (10^9 A/cm^2) とキャリア移動度 ($2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) および熱伝導率 (3000 W/mK) をもつ, sp^2 ナノカーボン材料が注目を集めている.

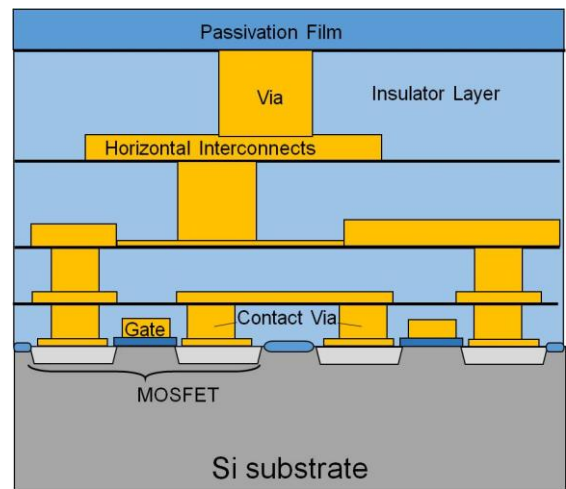


図 1 LSI 多層配線構造の断面模式図

LSI 配線の形成は, MOSFET のドーピングプロファイルを保護するために 650°C 以下の基板温度で行う必要がある. 触媒層の剥離や転写プロセスによる炭素薄膜へのダメージがない成長プロセスが求められる. そこで, 高密度のイオン/ラジカルにより比較的低温でも結晶性の高い薄膜が得られる無触媒プラズマ化学気相堆積法 (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition: PE-CVD) が LSI 配線応用に最も適していると考えられる. イオン化率が高い, 基板選択性が低い, プラズマ体積が大きいことから, マイクロ波や高周波を用いた光励起プラズマが PE-CVD に広く用いられてきた. しかしながら, チャンバー内壁やサンプルホルダーへの煤堆積, 消費電力が大きいにもかかわらず成長速度が小さいことが課題であり, さらに多量の煤堆積が Si LSI プロセスを行うクリーンルームへの CVD 装置の搬入を困難にしている.

これらの問題を解決するために, 図 2 に示す光電子制御プラズマ CVD (Photoemission-Assisted Plasma-Enhanced CVD: PAPE-CVD) が東北大学 高桑研究室で開発された. PAPE-CVD は DC プラズマ CVD 装置に紫外光ランプを組み合わせた手法である. 紫外光照射を受けた基板から放出される光電子をトリガーとして基板近傍に局在す

る光電子制御プラズマを形成する手法である。低消費電力かつ高い成膜速度を得ることが可能であり、基板以外への煤堆積がない。さらに、負にバイアスされた基板にイオンが衝突するため高効率の結晶成長アシスト効果を得ることが出来る。PAPE-CVD によって $\text{SiO}_2(90 \text{ nm})/\text{Si}$ 基板上に、ランダム配向した微小なグラファイト結晶粒から構成されるネットワークナノグラファイト

(Networked Nano Graphite: NNG) が形成可能であるが、LSI 配線への応用に向けて低温成長条件における低抵抗化が求められていた。そこで本論では、PAPE-CVD により $\text{SiO}_2(90 \text{ nm})/\text{Si}$ 基板上に形成される NNG 薄膜の成長機構を解明し、イオン/ラジカルが引き起こす表面反応の応用と基板-薄膜間相互作用の低減により低温における NNG 電気抵抗率の低減効果を調査した。

実験

NNG 成長は本研究で開発した PAPE-CVD 装置を使用した。光電子放出には Xe エキシマランプ ($h\nu = 7.2 \text{ eV}$) を使用した。NNG 結晶性をラマン分光法 (Tagen CAF, Tohoku Univ.), 結合状態と膜厚評価を硬 X 線光電子分光法 (BL47XU, SPring-8) および X 線光電子分光法 (MaSC, Tohoku Univ.), C-C 結合配向性を直線偏光 X 線吸収分光法 (BL27SU, SPring-8 および BL10, NewSUBARU), 元素組成の深さプロファイルを二次イオン質量分析法 (MNC, Tohoku Univ.), C-H 結合態を赤外吸収分光法 (BL43IR, SPring-8), 電気抵抗率を四探針法, プラズマ中のイオン/ラジカルを発光分光法, リソグラフィーによりパターン形成した NNG 薄膜の膜厚を原子間力顕微鏡および段差計 (RIEC, Tohoku Univ.) で観察した。

実験結果と考察

第 2 章では CH_4/Ar ガス (流量比 5/18 sccm, n_{CH_4} : 21 %) を用いて成膜した NNG 薄膜の、膜質および電気抵抗率の膜厚依存性を調べ、 SiO_2 表面における NNG 核成長過程と Ar^+ イオンによる NNG 成長アシスト効果を考察した。直線偏光 X 線吸収分光法 (Near Edge X-ray Absorption Spectroscopy: NEXAFS) およびラマン分光法より膜厚 $\sim 3 \text{ nm}$ までは水平配向した結晶粒 (領域 1) が成長し、その後ランダム配向へと移行する (領域 2) ことが明らかとなった。NNG 結晶粒径は膜厚 5 nm で 13 nm の極大値をとった。NNG 電気抵抗率は膜厚に対して指数関数的に減少した後、膜厚 15 nm を境に徐々に増加したことを図 3(a)に示す。硬 X 線光電子分光法および赤外吸収分光法から、a-C および C-H_2 結合が NNG 結晶粒界に存在し、キャリア散乱を引き起こしている可能性が示唆された。この結果を確認するため、 CH_4/Ar の流量比を変化させて NNG 成長を行った。

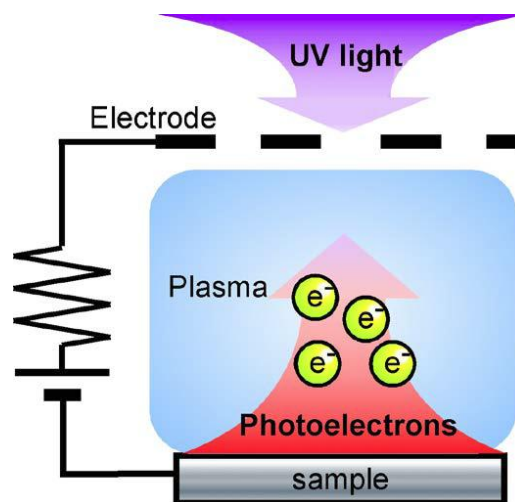


図 2 光電子制御プラズマの形成メカニズム

図 3(b)に示す通り, CH_4 濃度を 21 % から 37 % に増加すると, 電気抵抗率の最小値が $1.5 \times 10^4 \mu\Omega\text{cm}$ から $7.2 \mu\Omega\text{cm}$ へと減少した. CH_4 振動励起によって電子温度が減少し, 成長中の結晶粒に対する CH_x ラジカルの過剰供給が低減したため, ラジカルが表面を拡散して安定なサイトに吸着しやすくなったと考えられる. 一方で, CH_4 濃度を 8 % に低減すると NNG 電気抵抗率の最小値は $5 \times 10^3 \mu\Omega\text{cm}$ へと減少した. CH_x ラジカルの供給量が減少するとともに, Ar^+ イオンのアシスト効果によって a-C および C-H_2 結合が形成されにくくなったと考えられる. Ar^+ イオンの衝突エネルギーはラングミュアプローブより $\sim 1 \text{ eV}$ と見積もられており, スパッタリング閾値の約 1/20 であるが, CH_x ラジカルの吸着エネルギーに近いいため表面拡散を引き起こすことは可能であると考えられる. すなわち, Ar^+ イオン衝突によって a-C と C-H_2 が低減し, 結晶粒界の電氣的なネットワークが改善されて NNG 電気抵抗率が減少したと考えられる.

第 3 章ではキャリアガスを Ar から H_2 へと変更し, H ラジカルが NNG 電気抵抗率を低減する効果を考察した. 発光分光法 (Optical Emission Spectroscopy: OES) による光電子制御プラズマの観察から, CH_4/H_2 プラズマ中には CH_4/Ar プラズマ中よりも H ラジカルが 3 倍, CH ラジカルが 1.5 倍多く存在することが明らかとなった. H_2 は振動励起により電子温度を下げるが, 気相中における CH_4 からの H 引き抜き反応によって CH_x ラジカルの生成効率を向上させるとともに, NNG 表面からの H 引き抜きによって CH_x の吸着確率を向上させた可能性が示唆された. NNG の電気抵抗率の最小値は CH_4/Ar の $1.5 \times 10^4 \mu\Omega\text{cm}$ から CH_4/H_2 の $1.2 \times 10^3 \mu\Omega\text{cm}$ へと減少した. NNG 結晶粒径は H_2 キャリアガスに変更して 2 nm しか増加していないことから電気抵抗率が 1 桁低減したことを説明できない. 一方で二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy: SIMS) による NNG 中の H 含有量の深さプロファイルから, H_2 キャリアガスを用いることで 1/4 に低減することが明らかとなった. 抵抗率の低減が H 含有量によるならば, NNG 結晶粒界に存在する C-H_2 結合が減少しネットワークが改善されたと考えられる. この理由は, 気相中の H 引き抜き反応により H の少ない CH_x ラジカルが生成されたこと, および表面における引き抜き反応の二つの影響が考えられる. さらに, 電気抵抗率の変化は表面における H 引き抜き反応が Eley-Reideal プロセスではなく Hot Atom プロセスであることを示唆している.

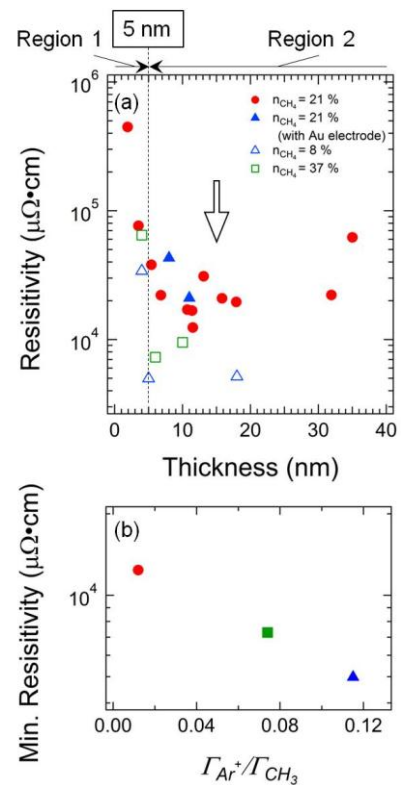


図 3 NNG 電気抵抗率の(a)膜厚依存性および(b)フラックス強度比依存性

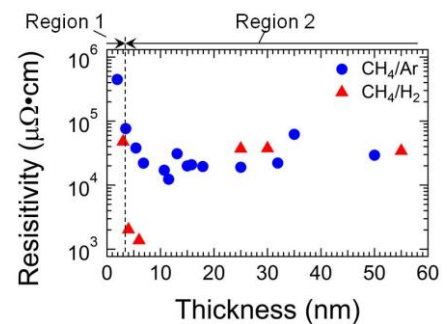


図 4 Ar および H_2 キャリアガスにおける NNG 電気抵抗率の膜厚依存性の比較

第4章ではCO₂ガスをCH₄/Arガスに加え、OおよびCOラジカルがNNG結晶粒界においてC-H結合およびa-Cを低減する効果を考察した。OESではCO₂/CH₄/ArプラズマにOおよびCOラジカルが存在するのに対して、CH₄/Arプラズマにおいては検出限界以下であった。NNG膜厚はCO₂/CH₄/Arプラズマの方がCH₄/Arプラズマよりも小さくNNG表面におけるエッチング効果が観察された。さらに、CO₂ガスの導入によって結晶粒径の増大、ランダム配向性の低減、NNG中のHおよびO含有量の低減、a-Cの低減がそれぞれラマン分光法、NEXAFS、SIMS、XPS観察によって明らかとなった。その結果、NNG電気抵抗率はCO₂ガスの導入によって $4 \times 10^3 \mu\Omega\text{cm}$ から $1.9 \times 10^3 \mu\Omega\text{cm}$ へと減少し、CO₂ガスがNNGの低抵抗化に寄与することが明らかとなった。

第5章では、SiO₂表面にダイヤモンドライクカーボン(Diamond Like Carbon: DLC)層を成膜し、NNG-SiO₂間に形成されるSi-C結合、C-O結合がNNG核発生過程に与える影響を考察した。PAPE-CVDによりCH₄/Arガスを用いて室温で成膜したDLCの膜厚は1 nmであり、ラマン分光法および四探針法による評価から600℃以上のアニールで絶縁性が失われることが明らかになった。500℃でDLC上に成膜したNNGの電気抵抗率は $2.5 \times 10^3 \mu\Omega\text{cm}$ であり、SiO₂上に成膜したNNGの値 $2.8 \times 10^3 \mu\Omega\text{cm}$ よりも1桁低減した。光電子スペクトルの検出角度依存性から、DLC層の挿入によってa-C、C-O結合、C=O結合が減少することが明らかとなった。酸化物成分はCH_xラジカルとSiO₂表面との相互作用により形成され、Si-C結合の形成とNNG薄膜中への酸素の供給を行い界面におけるキャリア散乱を引き起こすと考えられる。DLC層はCH_xラジカルとSiO₂間の相互作用を低減し、a-Cおよび酸化物の少ないNNGが形成されたと考えられる。すなわち、DLC層はNNG低抵抗化に有効であることが明らかになった。

結論

以上の結果から、光電子制御プラズマCVDによるNNG成長機構を解明し、650℃以下の低温成長におけるNNG低抵抗化にはイオン/ラジカルの気相反応および表面反応を用いた結晶粒界のネットワークの改善と非酸化物絶縁体による界面層間膜が有効であることを解明した。

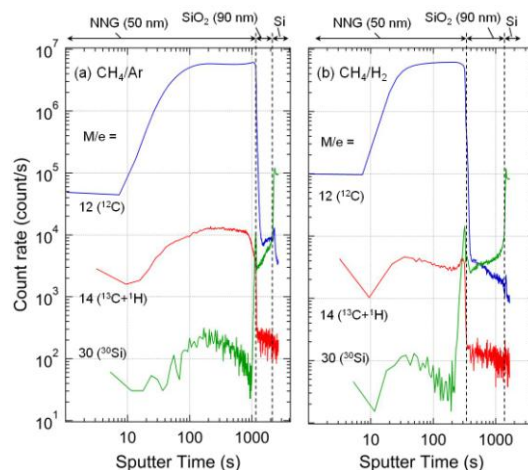


図5 SIMSによる元素組成の深さプロファイルのキャリアガス依存性

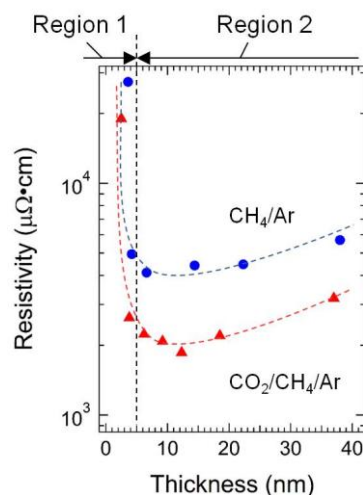


図6 CO₂/CH₄/ArおよびCH₄/ArプラズマにおけるNNG電気抵抗率の膜厚依存性